

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07056392
PUBLICATION DATE : 03-03-95

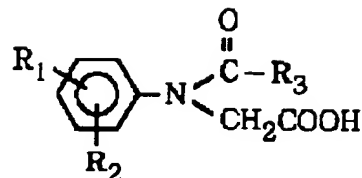
APPLICATION DATE : 18-08-93
APPLICATION NUMBER : 05203868

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

INVENTOR : YOSHITOMI HIDETAKE;

INT.CL. : G03G 9/097

TITLE : ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER
CONTAINING N-PHENYL-GLYCINE
DERIVATIVE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a colorless electric charge regulating agent having negative charge imparting property, contg. no high toxicity metal, ensuring uniform dispersion in a resin because of satisfactory compatibility with the resin and excellent in negative charge imparting property and environmental stability by using an N-phenylglycine deriv. having an amido group.

CONSTITUTION: This electrophotographic toner contains an N-phenylglycine deriv. represented by the general formula or its salt as an electric charge regulating agent having negative charge imparting property. In the formula, each of R₁ and R₂ is H, alkyl, aryl, alkoxy, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxy, dialkylamino, alkylthio, nitro or halogen and R₃ is alkyl or aryl. This toner is produced as follows; a bonding resin, a colorant and the compd. represented by the formula are prepd., a magnetic substance, an anti-offsetting agent and a lubricant are added if necessary and they are melted, mixed, solidified by cooling and pulverized.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-56392

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/097			G 0 3 G 9/08	3 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-203568

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

(22) 出願日 平成5年(1993)8月18日

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 詫摩 啓輔

福岡県大牟田市平原町300番地

(72) 発明者 入里 義広

福岡県大牟田市上白川町2丁目308番地

(72) 発明者 吉富 英武

福岡県大牟田市大字三池219番地

(54) 【発明の名称】 N-フェニルグリシン誘導体を含有する電子写真用トナー

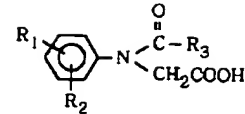
(57) 【要約】

【構成】 アミド基をもつN-フェニルグリシン誘導体を含有する電子写真用トナー。

【効果】 毒性の高い金属を含まず、無色で、樹脂との相溶性が良好で樹脂中に均一に分散し、負帯電付与性、帯電量立ち上がり性、経時安定性、環境安定性(温度、湿度)に優れた化合物を負帯電付与性の電荷調整剤として含有する電子写真用トナーを得ることができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



(1)

〔式中、R₁、R₂は同一又は独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ基、アルコシアルキル基、アルコシアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、ニトロ基またはハロゲン原子を示し、R₃は置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいアリール基を示す。〕で表されるN-フェニルグリシン誘導体またはその塩の少なくとも一種を、負帯電付与性の電荷調整剤として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

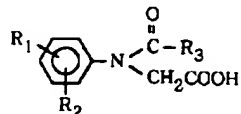
〔産業上の利用分野〕本発明は電子写真または静電記録などの静電潜像を現像するときに用いるトナーに関するものである。

【0002】

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕一般に電子写真法は、光導電性物質を含有する感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱あるいは加圧などにより定着し、被写物を得るものである。

【0003】これらの現像法に用いられる現像粉は、通常、スチレン樹脂等の熱可塑性樹脂中に着色剤等を分散させた後、固化、粉砕して得られる微粉末であるが、特公昭44-6398号公報等に記載されているような、例えばステアリン酸リチウムやステアリン酸鉛のような第三物質を添加した電子写真用現像剤混合物も知られている。また更に帯電性を向上させるために、帯電性を付与する染料または顔料等の電荷調整剤の添加が行われている。

【0004】現在、公知である負帯電付与性の電荷調整剤としては、サルチル酸のクロム錯体などの含金属錯体を挙げることができる。しかし、これらの毒性の高い重金属を含むものは、環境汚染を引き起こす可能性があ※



(1)

【0010】〔式中、R₁、R₂は同一又は独立に水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルコキシ

* 【化1】

*

※り、環境保全の面から好ましくない。また、従来の電荷調整剤のほとんどは有色化合物であるために、カラー電子写真法に用いることができなかったり、あるいは安定性に乏しく、機械的摩擦、衝撃、温湿度変化、電気的衝撃及び光照射等で分解又は変質し、電荷制御性が損なわれ易いというような欠点を有する。

【0005】更に、従来の多くの電荷調整剤は熱可塑性樹脂中に均一に分散溶解することが困難なため、得られるトナー粒子の帯電量は粒子間で異なり、帯電の分布が不均一となり易い。このような電荷調整剤を含有するトナーは電気的潜像を忠実に顕像化できず、顕像化手段として信頼性を確保できないこととなる。また、現像の初期段階には良好な現像特性をもたらす電荷調整剤も、寿命が短く、長期の使用においては現像性能が低下し、記録画質の低下が見られる。

【0006】このように、従来の電荷調整剤には種々の問題があり、要求される特性のすべてを満足する、負帯電付与性の電荷調整剤は未だ見出されていないのが現状である。

【0007】本発明の目的は、毒性の高い金属を含まず、無色であり、樹脂との相溶性が良好で樹脂中に均一に分散し、帯電付与性、帯電量立ち上がり性、経時安定性、環境安定性（湿度、温度等）に優れた化合物を負帯電付与性の電荷調整剤として含有する電子写真用トナーを提供することにある。

【0008】

〔課題を解決するための手段〕本発明者らは前記の目的を達成するべく鋭意検討した結果、アミド基を有するN-フェニルグリシン誘導体が、前記の諸条件を満足する優れた負帯電付与性の電荷調整剤であることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、下記一般式

(1)

【0009】

【化2】

基、アルコシアルキル基、アルコシアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、ニトロ基またはハロゲン原子を示し、R₃は置換されていてもよいアル

キル基または置換されていてもよいアリール基を示す。)で表されるN-フェニルグリシン誘導体またはその塩の少なくとも一つを、負帯電付与性の電荷調整剤として含有することを特徴とする電子写真用トナーである。

【0011】本発明のトナーに含まれる負帯電付与性の電荷調整剤の特徴は、N-フェニルグリシンのアミノ基にアシル基を導入したところにあり、これにより類似した公知のカルボン酸類と比べて、帯電性及び樹脂との相溶性が著しく向上するものである。

【0012】本発明の、一般式(1)の置換基の具体例を次に示す。R₁、R₂及びR₃の置換されていてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、3,5-ジメチルヘキシル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ヘキシルオキシエチル基、2-オクチルオキシエチル基、3-クロロプロピル基、3-メトキシプロピル基、3-エトキシプロピル基、3-ヘキシルオキシプロピル基、4-クロロブチル基、4-ヒドロキシブチル基、4-メトキシブチル基、4-エトキシブチル基、エチルカルボニルオキシエチル基、メチルチオエチル基、ジメチルアミノエチル基等の無置換もしくは置換されたアルキル基や、ベンジル基、4-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、2-メチルベンジル基、4-クロロベンジル基、2-クロロベンジル基、4-ブロモベンジル基、4-ヨードベンジル基、4-フルオロベンジル基、4-エチルベンジル基、4-プロピルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-ブチルベンジル基、4-イソブチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-ペンチルベンジル基、4-ヘキシルベンジル基、4-ヘプチルベンジル基、4-オクチルベンジル基、2,4-ジメチルベンジル基、2-クロロ-4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-ブトキシベンジル基、4-ヘキシルオキシベンジル基、4-オクチルオキシベンジル基、フェネチル基、4-メチルフェネチル基、2-メチルフェネチル基、4-エチルフェネチル基、4-ブチルフェネチル基、4-ヘキシルフェネチル基、4-オクチルフェネチル基、4-メトキシフル基、4-ブトキシフェネチ

ル基、4-ヘキシルオキシフェネチル基、フェニルプロピル基、4-メチルフェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の無置換もしくは置換されたアラルキル基が挙げられ、特にC₁~C₃のアルキル基、あるいは無置換もしくは4位がC₁~C₃のアルキル基またはアルコキシ基で置換されたベンジル基、フェネチル基またはフェニルプロピル基が望ましい。

【0013】R₁、R₂及びR₃の置換されていてもよいアリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-ヨードフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-ヘプチルフェニル基、4-オクチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、4-オクチルオキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、4-メチルチオフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-ジブチルアミノフェニル基、2,4-ビス-tert-ブチルフェニル基等が挙げられ、特に無置換または4位がC₁~C₃のアルキル基またはアルコキシ基で置換されたものが望ましい。

【0014】R₁及びR₂の置換されていてもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヒドロキシエトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、2-クロロエトキシ基等が、アルコシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等が、アルコシアルコキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、プロポキシメトキシ基、ブトキシメトキシ基等が、ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基等が、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0015】本発明に用いるN-フェニルグリシン誘導体の塩としては、金属塩あるいはアンモニウム塩が挙げられる。金属塩の金属としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウムなど

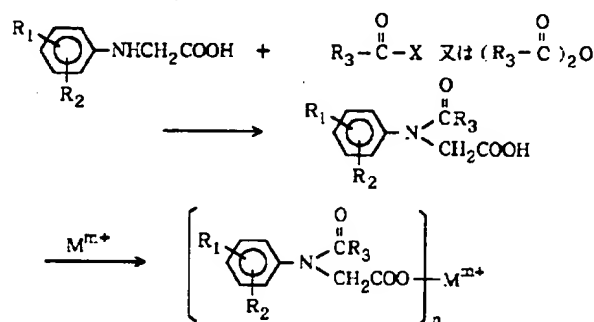
の低毒性の金属が挙げられる。また、アンモニウム塩のアンモニウム成分としては、アンモニウム、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ペンチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、メチルエチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルブチルジメチルアンモニウム、ベンジルジメチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等があり、特に、C₁~C₈のアルキル基またはベンジル基で置換されたアン*

*モニウムが望ましい。

【0016】本発明に用いるN-フェニルグリシン誘導体は、対応するN-フェニルグリシン類と対応する酸ハロゲン化物または酸無水物から、次に示すような反応経路により得ることができる。すなわち、N-フェニルグリシン類と酸ハロゲン化物または酸無水物を、ピリジン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどの塩基触媒の存在下、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼンなどの不活性溶媒中で加熱することにより、一般式(1)の化合物を得ることができ、このN-フェニルグリシン化合物は、公知の方法により、塩に変えることができる。

【0017】

【化3】



【式中、R₁、R₂、R₃の意味は式(1)に同じであり、Xはハロゲン原子、Mは金属またはアンモニウム成分を示し、nは正の整数である。】

【0018】本発明の電子写真用トナーは、通常、結着樹脂及び着色剤を含有する。

【0019】本発明において用いられる結着樹脂としては、従来より知られているものを広く使用することができる。例えば、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン樹脂等が挙げられる。

【0020】これらのうち、スチレン樹脂としてはスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、クロロスチレン、ビニルナフタレン等のスチレンもしくはスチレン誘導体、又はこれらを主成分として、α、β-不飽和重合性モノマーを共重合したもの等を例として挙げることができる。

【0021】また、アクリル樹脂としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ア

ミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類もしくはその誘導体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、またはこれらを主成分としてα、β-不飽和重合性モノマーを共重合したもの等が例として挙げられる。

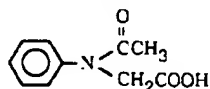
【0022】また、ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などの多価カルボン酸とジオール、トリオール等の多価アルコールとのエステル化反応によって得られる。多価アルコール成分としてはエチレングリコール、グリセリン、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジ

メタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどが用いられ、多価カルボン酸成分としてはフマル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、オクチルコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸等が挙げられる。

【0023】本発明に用いられる着色剤としては通常用いられるものでよく、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、ローダミン、クロムイエロー、キノリンイエロー、マラカイトグリーンオキザレート、ランプブラック、アゾオイルブラック、ローズベンガル、メチレンブルークロリド等が挙げられる。

【0024】本発明の負帯電性トナーと混合して現像剤を形成するキャリアとしては、粒径50~300μm以下の鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉、マグネタイト等強磁性を示す元素を含む化合物あるいは合金が挙げられる。

【0025】本発明の電子写真用トナーの製造方法は、前述の結着樹脂、着色剤及び一般式(1)で表される電荷調整剤、また必要により磁性体、オフセット防止剤、潤滑剤等を加え、溶解し、十分に混合した後、冷却、固*



【0029】次に、スチレン-アクリル酸共重合樹脂100部に上記化合物5部、カーボンブラック(三菱化成工業(株)製MA-100)5部、オフセット防止剤(三洋化成工業(株)製ビスコース330P)8部を加え、ニーダー中で均一に混合した。冷却後、混合物をジェット・ミル(セイシン企業(株)製FS-4型)中で粉砕して平均粒径10μmの粉末とした。このトナー粉末10部をキャリア(パウダーテック社製、ゼオライトFL-150)90部に混合して二成分系現像剤を調製し、これを用いて帯電量の測定及び複写テストを行った。まず、10分間の振とうにより帯電させ、ブローオフ粉体帯電測定装置(東芝ケミカル(株)製TB-20型)にて、キャリアとの摩擦による帯電量を測定した。帯電量は-27.6μc/gであった。

【0030】また、正帯電性セレン系感光体、磁気刷子現像装置及びブレードクリーナーを備えた複写機を用いて行った複写テストでは、5万枚複写後でも、帯電量立ち上がり性及び帯電性は初期と同値を示し、更にフィルミングやカブリを生じることなく安定した画像濃度を得る

*化し、微粉砕する方法であってもよく、また前記混合物を溶剤中に懸濁し、噴霧乾燥するか、または溶剤を蒸発して固体残渣を微粉砕する方法であってもよく、また結着樹脂を構成するモノマーと着色剤と一般式(1)で表される電荷調整剤、必要により磁性体、オフセット防止剤、潤滑剤等を加えた混合物を重合し、粉砕する方法であってもよく、また前記のモノマーを含む混合物を水中で懸濁重合して粉粒体として得る方法であってもよい。

【0026】トナー中に占める一般式(1)で表される電荷調整剤の量は、結着樹脂100重量部に対し通常0.1~30重量部、好ましくは0.5~10重量部である。また、トナー中に占める着色剤の量は、結着樹脂に対し通常0.1~30重量部である。

【0027】

【実施例】以下に実施例により具体的に説明する。ただし、ここでの「部」はすべて重量部を表す。

実施例1

N-フェニルグリシン15、1部、塩化アセチル10、3部、ピリジン7.9部をトルエン300部に入れ、110℃で6時間反応した。反応後、ピリジン、トルエンを留去し、3.5%塩酸1000部へ排出し、濾過、水洗、乾燥して、粗生成物を得た。これを100部のメタノールに懸濁させ、2時間攪拌後、濾過、メタノール洗浄、乾燥して、次式(2)の化合物21.1部(収率97%)を得た。

【0028】

【化4】

(2)

ことができた。

【0031】実施例2~40

実施例1と同様の方法によって、種々のN-フェニルグリシン誘導体を製造後、同様の方法にてトナー粉末を得、二成分系現像剤を調製し、その帯電量の測定及び複写テストを行った。その化合物の構造、融点、帯電量及び複写テストの結果を、実施例1も含めて第1表に示す。表中の置換基の位置は、次式(3)に従い、例えば、R₁が4位のメチル基である時は、R₁の欄に4-CH₃と表し、それ以外に置換基のない場合はR₁:Hと表した。また、複写性能の欄の○印は、実施例1と同様に、複写テストの結果が良好であったことを意味する。

【0032】

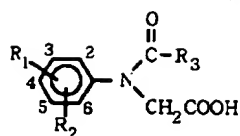
【化5】

(6)

特開平7-56392

9

10



(3)

* [0033]

[表1]






*
第1表

実施 例 番号	化合物の構造			融点 (°C)	帯電量 (μc/g)	複写 性能
	R ₁	R ₂	R ₃			
1	H	H	-CH ₃	> 280	- 27.6	○
2	H	H	-C ₂ H ₅	> 280	- 27.8	○
3	H	H	-C ₃ H ₇ (n)	> 280	- 27.6	○
4	H	H	-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	> 280	- 26.5	○
5	H	H	-C ₄ H ₉ (n)	278	- 28.2	○
6	H	H	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	270	- 28.2	○
7	H	H	-C(CH ₃) ₃	> 280	- 28.6	○
8	H	H	-C ₅ H ₁₁ (n)	272	- 28.3	○
9	H	H	-C ₆ H ₁₃ (n)	265	- 29.5	○
10	H	H	-C ₇ H ₁₅ (n)	257	- 29.2	○
11	H	H	-C ₈ H ₁₇ (n)	249	- 29.7	○
12	H	H	-C ₉ H ₁₉ (n)	220	- 30.0	○
13	H	H	-C ₁₀ H ₂₁ (n)	210	- 30.2	○
14	H	H	-C ₁₁ H ₂₃ (n)	203	- 30.4	○
15	H	H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	192	- 30.6	○
16	H	H	-C ₁₆ H ₃₃ (n)	158	- 30.2	○
17	4-Cl	H	$\text{---} \langle \text{H} \rangle \text{---}$	> 280	- 28.2	○

[0034]

[表2]

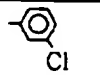
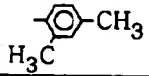
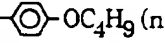
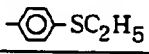

第1表 (続き)

実施 例 番号	化合物の構造			融点 (°C)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	複写 性能
	R ₁	R ₂	R ₃			
18	2-Cl	4-Cl	-C ₆ H ₁₃ (n)	> 280	- 26.5	○
19	3-CH ₃	H	-C ₄ H ₉ (n)	> 280	- 27.9	○
20	4-C ₄ H ₉ (n)	H	-C ₆ H ₁₃ (n)	222	- 30.2	○
21	4-OCH ₃	H	-C ₈ H ₁₇ (n)	250	- 30.8	○
22	2-CH ₃	4-OC ₄ H ₉ (n)	-C ₆ H ₁₃ (n)	247	- 30.9	○
23	4-SC ₂ H ₅	H	-C ₆ H ₁₃ (n)	258	- 26.5	○
24	4-N(C ₂ H ₅) ₂	H	-C ₅ H ₁₁ (n)	278	- 24.9	○
25	4-C ₂ H ₄ OCH ₃	H	-CH(CH ₃) ₂	273	- 29.8	○
26	2-Cl	4-OC ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	274	- 29.6	○
27	3-Cl	4-NO ₂	-C ₆ H ₁₃ (n)	268	- 28.6	○
28	H	H	-C ₂ H ₄ OCH ₃	> 280	- 28.2	○
29	2-CH ₃	II	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC(CH ₃) ₃	269	- 29.6	○
30	4-OC ₄ H ₉ (n)	H	-C ₂ H ₄ Br	> 280	- 28.4	○
31	H	H	-CH ₂ - 	> 280	- 27.6	○
32	4-NO ₂	H	-CH ₂ -  -Cl	> 280	- 26.9	○
33	2-CH ₃	H	-C ₂ H ₄ - 	> 280	- 27.8	○
34	H	H	- 	> 280	- 28.3	○
35	2-CH ₃	H	-  -CH ₃	> 280	- 28.8	○

{0035}

40 [表3]

第1表 (続き)

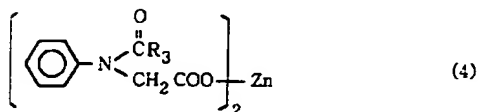
実施 例 番号	化合物の構造			融点 (°C)	帯電量 ($\mu\text{c/g}$)	複写 性能
	R ₁	R ₂	R ₃			
36	4-CH ₃	H		> 280	- 29.2	○
37	H	H		> 280	- 28.5	○
38	3-Cl	4-Cl		270	- 29.2	○
39	4-CH ₃	H		> 280	- 27.6	○
40	H	H		> 280	- 29.9	○

【0036】実施例41

実施例1で得られた化合物19、3部、水酸化カリウム7.0部をメタノール160部に入れ、室温で4時間攪拌した。この溶液に硫酸亜鉛7水和物14.4部を水15部に溶解した溶液を1時間かけて装入し、さらに4時間攪拌した。反応後、濾過、メタノール洗浄、乾燥して次式(4)の化合物21、4部(収率95%)を得た。

【0037】

【化6】



【0038】次に、実施例1と同様の方法にてトナー粉末を得、二成分系現像剤を調製し、その帯電量の測定及*

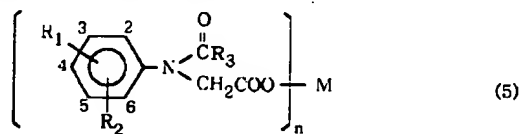
*び複写テストを行った。帯電量は-28.2 $\mu\text{c/g}$ であり、複写テストにおいては、安定した画像が得られ、5万枚の複写後も、帯電量の立ち上がり性及び帯電性の低下、フェルミング、カブリ等は見られなかった。

【0039】実施例42~62

実施例41と同様の方法にて、種々のN-フェニルグリン誘導体の塩を製造後、同様の方法でトナー粉末を得、二成分系現像剤を調製し、そのキャリアとの摩擦による帯電量の測定及び複写テストを行った。その化合物の構造、帯電量、融点及び複写テストの結果を、実施例41も含めて第2表に示す。尚、第2表中の構造は、下記の構造式(5)に従って示し、置換基の表し方及び○印の意味は第1表に同じである。

【0040】







【化7】



【0041】

【表4】




第2表

実施 例 番号	化合物の構造					融点 (°C)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	複写 性能
	R ₁	R ₂	R ₃	n	M			
41	H	H	-CH ₃	2	Zn	> 280	- 28.2	○
42	H	H	-CH ₃	3	Al	> 280	- 27.4	○
43	H	H	-C ₂ H ₅	2	Zn	> 280	- 28.0	○
44	H	H	-C ₄ H ₉ (n)	2	Zn	> 280	- 28.6	○
45	H	H	-C(CH ₃) ₃	3	Al	> 280	- 27.2	○
46	H	H	-C ₆ H ₁₃ (n)	2	Zn	> 280	- 30.0	○
47	H	H	-C ₈ H ₁₇ (n)	2	Zn	273	- 30.6	○
48	H	H	-C ₁₀ H ₂₁ (n)	3	Al	245	- 27.6	○
49	H	H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	2	Zn	212	- 31.0	○
50	H	H	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	3	Al	238	- 29.6	○
51	4-Cl	H		2	Zn	> 280	- 28.9	○
52	3-CH ₃	H	-C ₄ H ₉ (n)	1	Li	> 280	- 28.4	○
53	2-Cl	4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-C ₄ H ₉ (n)	2	Mg	> 280	- 28.7	○
54	H	H	-CH ₂ - 	3	Al	> 280	- 27.4	○
55	4-NO ₂	H	-CH ₂ -  -Cl	2	Ca	> 280	- 27.5	○
56	H	H		2	Zn	> 280	- 28.9	○
57	2-CH ₃	H	 -CH ₃	1	K	> 280	- 29.2	○
58	H	H		1	Na	> 280	- 28.3	○

{0042}

40 【表5】

第2表(続き)

実施 例 番号	化合物の構造					融点 (°C)	帯電量 ($\mu\text{c/g}$)	複写 性能
	R ₁	R ₂	R ₃	n	M			
59	4-CH ₃	H	 -SC ₂ H ₅	2	Zn	> 280	-28.4	○
60	H	H	 -C ₆ H ₁₃ (n)	3	Al	272	-28.4	○
61	H	H	-C ₄ H ₉ (n)	1	N(CH ₃) ₄	256	-28.2	○
62	H	H	-CH ₂ - 	1	N(C ₂ H ₅) ₄	270	-28.7	○

【0043】比較例1

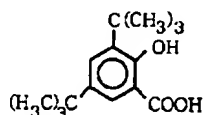
実施例1において式(2)のN-フェニルグリシン誘導体を加えない以外は同様の方法にてトナー粉末を得、二成分系現像剤を調製し、その帯電量の測定及び複写テストを行った。帯電量は-4.2 $\mu\text{c/g}$ であり、また、複写テストにおいては、帯電性のバラつきが見られ、安定した画像が得られなかった。

【0044】比較例2

実施例1において式(2)のN-フェニルグリシン誘導体の代わりに次に示す化合物(6)を用いた以外は同様の方法でトナー粉末を製造し、帯電量の測定及び複写テストを行った。帯電量は-6.3 $\mu\text{c/g}$ であり、また複写テストにおいては、初期の画像は安定していたが、1万枚ぐらいから画像のカブリが見られた。

【0045】

【化8】



(6)

20 【0046】

【発明の効果】本発明により、無色で、樹脂との相溶性が良好で樹脂中に均一に分散し、負帯電付与性、帯電量立ち上がり性、経時安定性、環境安定性(温度、湿度等)に優れた化合物を負帯電付与性の電荷調整剤として含有する電子写真用トナーを得ることができた。